



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : B01D 53/94		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/67882 (43) Date de publication internationale: 16 novembre 2000 (16.11.00)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/01207</p> <p>(22) Date de dépôt international: 4 mai 2000 (04.05.00)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 99/05872 7 mai 1999 (07.05.99) FR</p> <p>(71) Déposants (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): FAURECIA INDUSTRIES [FR/FR]; 276, rue Louis Blériot, F-92100 Boulogne (FR). RHODIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). REINAULT [FR/FR]; 34, quai du Point du Jour, F-92100 Boulogne-Billancourt (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): BOULY, Christophe [FR/FR]; 32, rue Cuvier, F-25700 Valentigney (FR). PONTIER, Thierry [FR/FR]; 18, rue Saint-Claude, F-17000 La Rochelle (FR). SARDA, Christian [FR/FR]; 2, Impasse Des Cerisiers, F-25230 Dasle (FR). FRITZ, Arno [FR/FR]; 18, rue Cuvier, F-75005 Paris (FR). HEDOUIN, Catherine [FR/FR]; 1, rue des Jacinthes, F-60270 Gouvieux (FR). SEGUELONG, Thierry [FR/FR]; 8, rue Rouget de L'Isle, F-92800 Puteaux (FR). MORAL, Najat [FR/FR]; 29, Place Guillaume Apollinaire, F-91240 Saint Michel sur Orge (FR). GUYON, Marc [FR/FR]; 27, avenue de la République,</p>		<p>Bât. A3, F-91290 Arpajon (FR). BERT, Christian [FR/FR]; 14, rue des Quatre Vents, F-91360 Epinay sur Orge (FR).</p> <p>(74) Mandataire: JACOBSON, Claude; Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).</p> <p>(81) Etats désignés: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p>	
<p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p> <p>(54) Title: COMPOSITION FOR PURIFYING AN INTERNAL COMBUSTION ENGINE EXHAUST GASES</p> <p>(54) Titre: COMPOSITION D'EPURATION DES GAZ D'ECHAPPEMENT D'UN MOTEUR A COMBUSTION INTERNE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a composition for purifying exhaust gases of an internal engine capable of consuming fuel with lean air-fuel ratios, comprising means adsorbing NO_x present in the exhaust gases, in the presence of excess oxygen and which release the adsorbed NO_x when the oxygen concentration of the exhaust gases decreases. The invention is characterised in that the NO_x adsorbing means comprise at least a support and at least an active phase based on manganese and that furthermore, a reducing and/or a three-way catalyst function is incorporated in the NO_x adsorbing composition.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Composition d'épuration des gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne pouvant effectuer la combustion d'un combustible avec des rapports air-combustible pauvres, comprenant des moyens absorbant les NO_x présents dans les gaz d'échappement, en présence d'un excès d'oxygène et qui libèrent les NO_x absorbés lorsque la concentration en oxygène des gaz d'échappement diminue, caractérisée en ce que les moyens absorbant les NO_x comprennent au moins une composition comprenant au moins un support et au moins une phase active à base de manganèse et en ce qu'en outre, une fonction de réduction et/ou de catalyseur trois voies est incorporée à la composition absorbant les NO_x.</p>			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BP	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LJ	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

1
Composition d'épuration des gaz d'échappement d'un moteur
à combustion interne.

La présente invention concerne les compositions de traitement de gaz d'échappement de moteurs à combustion interne.

Dans les systèmes d'échappement de véhicules automobiles, on utilise des catalyseurs pour convertir le monoxyde de carbone, les hydrocarbures et 5 les oxydes d'azote NO_x produits au cours du fonctionnement du moteur, en gaz mieux acceptables pour l'environnement.

Lorsque le moteur fonctionne avec un rapport air/combustible stoechiométrique ou légèrement riche, c'est-à-dire entre environ 14,7 et 14,4 des catalyseurs contenant du palladium, du platine et du rhodium ou des mélanges 10 ou alliages de ces métaux sont capables de convertir efficacement les trois familles de gaz simultanément.

De tels catalyseurs sont souvent appelés catalyseurs trois voies.

Pour permettre de réaliser des économies de combustible, il est cependant souhaitable de faire fonctionner les moteurs dans des conditions de 15 combustion pauvre dans lesquelles le rapport air/combustible est supérieur à 14,7 et généralement compris entre 19 et 27.

Les catalyseurs trois voies sont capables de convertir le monoxyde de carbone et les hydrocarbures mais ne sont pas efficaces pour la réduction des NO_x produits pendant un fonctionnement à combustion pauvre.

20 En effet, les catalyseurs à trois voies traditionnels requièrent des proportions très strictes entre les agents oxydants et les agents réducteurs et ne peuvent donc traiter par conversions catalytiques les NO_x des gaz d'échappement lorsque ces derniers présentent un excès d'oxygène.

Pour résoudre ce problème, on a développé des dispositifs d'épuration 25 des gaz d'échappement comportant des pièges à NO_x . Le principe de ces dispositifs, notamment celui décrit dans le brevet EP-560 991, est d'absorber les NO_x produits lors du fonctionnement du moteur en mélange pauvre.

Cette absorption des NO_x est obtenue en faisant traverser un monolithe imprégné de substances absorptrices par le flux des gaz d'échappement 30 s'échappant des chambres de combustion. Ces substances sont principalement formées d'éléments alcalins ou alcalino-terreux et de catalyseurs d'oxydation. Les oxydes d'azote NO_x , préalablement oxydés en NO_2 par des catalyseurs appropriés tels que le platine, sont absorbés à la surface des éléments alcalins ou alcalino-terreux par formation de nitrates.

La capacité et la durée de stockage sont forcément limitées, ce qui impose d'effectuer périodiquement des régénérations, couramment appelées purges. Elles ont pour double objectif de libérer les NO_x ainsi piégés et de réduire les oxydes d'azote en composés non polluants (azote).

5 Cette étape de purge se déroule grâce à une stratégie moteur adaptée permettant de générer un milieu à faible teneur en oxygène et contenant des quantités importantes d'agents réducteurs (CO, H₂ ou HC). La réduction des NO_x est alors assurée par l'ajout d'une fonction réductrice, souvent à base de platine ou de rhodium, sur le monolith.

10 On sait que certains matériaux alcalins tels que le baryum, le potassium ou le strontium en combinaison avec du platine sont capables d'emmagasser ou d'absorber des oxydes d'azote dans des conditions d'excès d'oxygène.

15 Ces pièges à NO_x sont particulièrement intéressants en raison de leur capacité d'éliminer les NO_x des gaz d'échappement de moteurs à combustion pauvre.

20 De tels systèmes d'épuration des gaz d'échappement, s'ils permettent bien d'obtenir des efficacités compatibles avec les niveaux nécessaires pour atteindre les normes législatives, par un fonctionnement adapté des alternances entre les phases d'absorption et les phases dites de régénération, présentent un certain nombre d'inconvénients.

Il est apparu que les pièges à NO_x actuellement connus présentent un certain nombre d'inconvénients. Ils requièrent des niveaux élevés de métaux précieux puisque ces métaux précieux participent à la fois aux réactions de stockage des NO_x et à leur réduction. Ils sont donc très chers à fabriquer.

25 Par ailleurs, les pièges à NO_x actuels sont très sensibles à un empoisonnement par le soufre (issu du soufre initialement présent dans le carburant). En effet, les oxydes de soufre se substituent du fait de la présence des catalyseurs d'oxydation, par un procédé très similaire à celui responsable de la formation de nitrates, aux oxydes de NO_x , à la surface des éléments alcalins et alcalino-terreux. L'activité de piégeage diminue alors graduellement au cours du temps et il est nécessaire de développer des stratégies de purge du soufre, stratégies fortement consommatrices d'agents réducteurs et en particulier de carburant.

On a donc mis au point des pièges à NO_x comprenant un support poreux et des catalyseurs comprenant le manganèse et le potassium.

Le support poreux peut être réalisé en alumine, en un oxyde de cérium, en un oxyde de zirconium, ou en zéolite.

5 On a déjà prévu d'associer un piège à NO_x du type décrit ci-dessus, un catalyseur trois voies placé dans une ligne d'échappement en amont du piège à NO_x .

Dans un tel agencement, le catalyseur trois voies étant monté près du moteur, chauffe rapidement et assure une conversion efficace des émissions en 10 démarrage à froid.

Ensuite, lorsque le moteur est chaud, le catalyseur trois voies élimine les hydrocarbures, le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote des gaz d'échappement pendant le fonctionnement stoechiométrique et les hydrocarbures et le monoxyde de carbone pendant le fonctionnement à combustion pauvre.

15 Le piège à NO_x placé en aval du catalyseur trois voies intervient lorsque la température des gaz d'échappement lui permet d'atteindre une efficacité maximale.

On a également envisagé de placer un catalyseur trois voies en aval du piège à NO_x .

20 Le fait de placer dans une ligne d'échappement un piège à NO_x et un catalyseur trois voies en amont et/ou en aval de celui-ci, nécessite pour ces composés des conditionnements à inclure dans une ligne d'échappement de façon séparée, ce qui accroît l'encombrement du système et par conséquent son prix de revient.

25 L'invention vise à créer une composition de traitement des gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne qui tout en étant d'une efficacité accrue par rapport aux compositions connues soit d'un prix de revient réduit en particulier en ce qui concerne son conditionnement en vue de son incorporation dans une ligne d'échappement d'un véhicule automobile.

30 Elle a donc pour objet une composition d'épuration des gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne pouvant effectuer la combustion d'un combustible avec des rapports air-combustible pauvres, comprenant des moyens absorbant les NO_x présents dans les gaz d'échappement; en présence d'un excès d'oxygène et qui libèrent les NO_x absorbés lorsque la concentration en oxy-

gène des gaz d'échappement diminue, caractérisée en ce que les moyens absorbant les NO_x comprennent au moins une composition comprenant au moins un support et au moins une phase active à base de manganèse et en ce qu'en outre, une fonction de réduction et/ou de catalyseur trois voies est incorporée à 5 la composition absorbant les NO_x .

Suivant d'autres caractéristiques de l'invention :

- la fonction réduction et/ou de catalyseur trois voies est incorporée à la composition absorbant les NO_x sous une même formulation catalytique,
- la fonction réduction et/ou de catalyseur trois voies est incorporée à 10 la composition absorbant les NO_x sous différentes formulations catalytiques déposées sur un même substrat.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre.

Les moyens absorbant les NO_x pour moteur à combustion pauvre 15 comprennent une phase active (ou supportée) contenant du manganèse et au moins un élément alcalin et/ou alcalino-terreux et/ou terre rare.

De préférence :

- l'élément alcalin est le sodium ou le potassium,
- l'élément alcalino-terreux est le baryum ou le strontium,
- 20 - l'élément terre rare est l'Yttrium ou un lanthanide.

Les éléments précités sont mélangés ou sont sous forme de solutions solides entre au moins deux desdits éléments;

Les proportions desdits éléments sont telles que globalement $\text{Mn} = 2$ à 50% at et de préférence 5 à 30% at de l'ensemble support + phase active.

25 K et/ou terre rare = 1 à 50% et de préférence 5 à 30% de l'ensemble support + phase active.

Le support contient au moins un des composés suivants :

- l'alumine et/ou des zéolites et/ou des oxydes de cérium et/ou de zirconium.

30 Le support est sous la forme d'une combinaison ou d'une solution solide d'au moins deux des composés choisis parmi d'alumine, les zéolites et les oxydes de cérium et de zirconium.

Le support présente l'une des compositions suivantes :

- a) un mélange ou une solution solide de $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ avec $\text{Ce/Zr} \geq 1$.

b) une solution solide de $Ce_xZr_yM_zO_2$ avec $1 \leq x/y \leq 19$ et $0 \leq Z \leq 0,3$ et $M = Sc, Y$ ou terre rare.

Ce support est également caractérisé par une porosité importante et par une surface spécifique comprise entre 5 et 300 m^2/g .

5 De façon générale:

1) lorsqu'on dépose la phase active sous forme de dépôts successifs, on procède de manière à déposer en premier lieu un mélange contenant la majorité du Mn, puis un mélange contenant la majorité du K et/ou des alcalino-terreux, des alcalins ou des terres rares;

10 2) le rapport pondéral phase active/support est inférieur à 1.

La fonction réductrice et/ou de catalyseur trois voies TWC est composée de la manière suivante.

Métaux précieux : Groupe VIII du tableau périodique Pt; Pd et Rh avec des teneurs :

15 Pt : de 0,03 à 4 g/l, préférentiellement entre 0,3 et 1,9 g/l

Pd : de 0,03 à 5,6 g/l, préférentiellement entre 0,3 et 4 g/l

Rh: de 0,03 à 1,2 g/l, préférentiellement entre 0,07 et 0,6 g/l.

La fonction réductrice et/ou de catalyseur trois voies TWC est optimisée par les associations suivantes sur un même catalyseur : Pt/Rh, Pd/Rh et 20 Pt/Pd/Rh.

Les métaux précieux peuvent être déposés sur le monolithe déjà enduit de support ou "washcoat", ensemble ou successivement et de préférence dans certaines couches, s'il s'agit de technologie multicouches.

Dans ce dernier cas, au moins une couche de support ou "washcoat" 25 peut ne supporter aucun des métaux précieux précités, les autres couches pouvant en supporter entre un et trois avec des teneurs et des proportions différentes.

Ils peuvent aussi être déposés préalablement à l'enduction sur au moins une des poudres du support.

30 Le même support peut être imprégné de plusieurs métaux précieux, soit séparément (par exemple le premier métal est imprégné sur une fraction du support et le deuxième métal, sur la fraction restante du même support), soit ensemble ou successivement sur la même partie du support.

Supports : Ils sont de deux types :

Parmi les oxydes réfractaires connus de l'homme de l'art pour ce type d'application, on utilise préférentiellement l'alumine : entre 20 et 250 g/l et de préférence entre 50 et 150 g/l.

5 L'alumine gamma est utilisée de préférence, mais aussi de l'alumine alpha, delta, etha, kappa et theta peuvent aussi être présentes sur le support avec une surface spécifique de 1 à 300 m²/g et de préférence entre 10 et 200 m²/g.

10 Cette alumine peut être stabilisée thermiquement par ajout d'un ou de plusieurs dopants tels que les oxydes de métaux alcalino-terreux, de préférence Ba et Sr ou les oxydes de terres rares, de préférence le La et Ce.

La teneur totale de ces dopants est comprise entre 1 et 15% en poids de préférence entre 3 et 10%.

Constituants de stockage d'oxygène.

15 La teneur de ces constituants est comprise entre 10 et 200 g/l, de préférence entre 20 et 100 g/l d'oxydes Cérium ou de Ce-Zr préformés pouvant être dopés. Ces oxydes peuvent contenir entre 10 et 90% en poids d'oxyde de Ce et de 10 à 90% d'oxyde de Zr et entre 1 et 20% de dopants. Les dopants possibles sont de préférence des oxydes de terres rares, de préférence La, Pr, 20 Nd, ainsi que l'Ytrium. Plusieurs dopants ou promoteurs peuvent se trouver présents dans le même oxyde de Ce-Zr.

Plusieurs oxydes de Ce-Zr de compositions différentes peuvent se retrouver dans une même technologie et dans le cas d'une technologie multicouche, chaque couche peut en contenir plusieurs, de compositions différentes, 25 aussi bien à l'intérieur d'une même couche qu'entre les différentes couches.

D'autre part, au moins une des couches peut ne pas contenir ce type de composé.

* Eléments fixateurs de H₂S :

La fonction réductrice et/ou de catalyseur trois voies contient 0 à 50 g/l 30 maximum, de préférence entre 10 et 30 g/l de tels éléments fixateurs.

Les oxydes préférés pour cette fonction sont les oxydes de Ni, Cu et Mn et peuvent être utilisés seuls ou en association, tels quels ou déposés sur un ou plusieurs supports précités, mais aussi sur l'oxyde de cerium.

Ces composés peuvent être enduits dans une couche spécifique ne comportant pas de métaux précieux.

La fonction de réduction et/ou de catalyseur trois voies TWC, telle que décrites ci-dessus peut être déposée sous la forme d'une monocouche ou sous 5 forme multicouche sur un substrat.

Le produit piège à NO_x tel que décrit ci-dessus peut être déposé sous la forme d'une monocouche ou sous forme multicouche sur ce même substrat ou alors combiné à la fonction réduction et/ou catalyseur trois voies TWC puis déposé.

10 Une combinaison de type sandwich de ces deux fonctions est également envisageable. Elle peut être réalisée par dépôt de chacune de ces fonctions sur des supports séparés et assemblage desdits supports par superposition.

15 Les deux fonctions piège à NO_x et réduction et/ou catalyseur trois voies telles que décrites précédemment sont déposées sur le même substrat à canaux parallèles, préférentiellement un substrat en cordierite dans les proportions suivantes :

- piège à NO_x de 25 à 500 g/l préférentiellement entre 100 et 300 g/l,
- réduction et/ou catalyseur trois voies de 25 à 300 g/l préférentiellement de 50 à 150 g/l,
- 20 - soit une charge totale de 50 à 800 g/l.

Exemples :

On va donner ci-après des exemples de réalisation d'une formulation présentant des propriétés de piège à NO_x et de réduction et/ou de catalyseur trois voies TWC.

25 Exemple 1:

La fonction piège à NO_x est constituée d'une composition K-Mn-CeO₂ enduite sur un substrat à canaux parallèles de type cordierite avec une charge de 50 g/l.

30 La fonction de catalyseur trois voies TWC est constituée de la manière suivante :

- dépôt de 0,56% de Rh sur un support Ce-Zr présentant une structure solide avec 20% de cérium et 80% de zircone et mélangé : charge 25 g/l.
- dépôt de 0,56% de Pd sur un support Al₂O₃ stabilisé par un dopant Ba : charge de 125 g/l.

La formulation présente donc une composition totale de 200 g/l de phase active sur un substrat céramique en cordiérite, décomposée en 50 g/l de fonction piège à NO_x et 150 g/l de fonction réduction et/ou de catalyseur trois voies TWC.

5 La formulation ainsi décrite a été enduite sous la forme d'une monocouche sur ledit substrat en cordiérite avec une charge de phase active de 200 g/l.

Le catalyseur ainsi obtenu est vieilli à 875°C durant 6h sous une composition rédox (CO, O₂ et H₂O).

10 Les résultats d'évaluation obtenus lors de test catalytiques sont les suivants :

Tests catalytiques des fonctions de catalyseur trois voies TWC

Test de température d'amorçage

La composition du gaz sur lequel on a procédé au test de température 15 d'amorçage est donnée dans le tableau I.

TABLEAU I

Composition du gaz testé.

Test réalisé par balayage thermique entre 200 et 450°C

COMPOSANT	unité	richesse	
		0,9800	1,0200
CO ₂	%	14	14
H ₂ O	%	10	10
CO	%	0,4	1,4
O ₂	%	0,775	0,484
C ₃ H ₆	ppm	375	375
C ₃ H ₈	ppm	125	125
NO	ppm	950	950
N ₂	%	74,68	73,97

Résultats des tests de température d'amorçage :

		T° d'amorçage (R=1,02)		
		CO	HC	NO _x
5	KMnCe seul	n(*)	n(*)	n(*)
	TWC seul	310°C	304°C	331°C
	Invention	304°C	300°C	324°C

n(*) non mesurable

Test de richesse

10 La composition du gaz sur lequel on a procédé au test de richesse est donnée dans le tableau II.

TABLEAU II

15 Composition du gaz testé.

Test effectué à une température de 465°C.

Richesse variant entre 1,04 et 0,97.

COMPOSANT	unité	teneurs
CO2	%	14
H2O	%	10
CO	%	1,4
O2	%	0,085 à 1,46
C3H6	ppm	375
C3H8	ppm	125
NO	ppm	950
N2	%	74,37 à 72,995

20 VWH= 70 000 h⁻¹
perturbation fréquence 0,5 Hertz
amplitude +/-3%

Résultats

		% de conversion du point d'isoconversion		
		CO	HC	NO _x
5	Piège à NO _x KMnCe	n(*)	n(*)	n(*)
	TWC seul	97,6	99,1	97,6
	Invention	99,0	99,9	99,0

n(*) non mesurable

10 Tests catalytiques des fonctions piège à NO_x:conditions expérimentales : .. VVh = 70.000 h⁻¹, 10%H2O, 500 ppm NO, 10%O₂, 10%C02.

Résultats

		NO _x piégé en mg/litre de catalyseur en 30 sec.			
		300°C	350°C	400°C	450°C
15	KMnCe seul	19	35	25	14
	TWC seul	n(*)	9	56	60
	Invention	49	64	88	78

n(*) non mesurable

20 L'activité du TWC seul dans certaines conditions de température s'explique par la présence de Baryum.

La composition de traitement des gaz d'échappement suivant l'invention présente vis à vis des compositions connues, les avantages suivants.

25 La synergie des divers constituants de la composition permet :

- de meilleures performances de la fonction catalyseur trois voies TWC grâce à l'optimisation des produits pour le stockage de l'oxygène (OSC) contenus dans le piège à NO_x comme CeO₂ de l'exemple ou tout autre produit (Ce-Zr ...) qui élargissent la fenêtre d'activité en balayage (scan) et la conversion au point d'isoconversion PI.

- de meilleures performances en capacité de stockage de NO_x en grammes par litre de catalyseur ainsi que l'élargissement de la fenêtre de température par l'utilisation optimale des métaux précieux contenus dans la fonction de catalyseur trois voies TWC qui favorise la transformation de NO en NO₂ d préférence à basse température.

Du fait de l'augmentation des performances, il est possible de réduire de façon significative le volume catalytique ou le nombre de pots catalytiques.

Elle assure un meilleur traitement des NO_x (réduction) désorbés par le piège à NO_x du fait de la proximité de la fonction réduction incorporée qui est dé-
5 posée sur le même substrat.

REVENDICATIONS

1. Composition d'épuration des gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne pouvant effectuer la combustion d'un combustible avec des rapports air-combustible pauvres, comprenant des moyens absorbant les NO_x présents dans les gaz d'échappement, en présence d'un excès d'oxygène et qui libèrent les NO_x absorbés lorsque la concentration en oxygène des gaz d'échappement diminue, caractérisée en ce que les moyens absorbant les NO_x comprennent au moins une composition comprenant au moins un support et au moins une phase active à base de manganèse et en ce qu'en outre, une fonction de réduction et/ou de catalyseur trois voies est incorporée à la composition absorbant les NO_x .
2. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la fonction réduction et/ou de catalyseur trois voies est incorporée à la composition absorbant les NO_x sous une même formulation catalytique.
3. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la fonction réduction et/ou de catalyseur trois voies est incorporée à la composition absorbant les NO_x sous différentes formulations catalytiques déposées sur un même substrat.
4. Composition suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les moyens absorbant les NO_x pour moteur à combustion pauvre comprennent une phase active (ou supportée) contenant du manganèse et au moins un élément alcalin et/ou alcalino-terreux et/ou terre rare.
5. Composition suivant la revendication 4, caractérisée en ce que l'élément alcalin est le sodium ou le potassium.
6. Composition suivant l'une des revendications 4 et 5, caractérisée en ce que l'élément alcalino-terreux est le baryum ou le strontium.
7. Composition suivant l'une des revendications 4 à 6, caractérisée en ce que l'élément terre rare est l'Yttrium ou un lanthanide.
8. Composition suivant l'une des revendications 4 à 7, caractérisée en ce que lesdits éléments entrant dans la composition des moyens absorbant les NO_x sont sous forme de mélange ou de solutions solides entre au moins deux d'uds éléments.
9. Composition suivant l'une des revendications 5 à 8, caractérisée en ce qu' les proportions desdits éléments sont telles que globalement $\text{Mn} = 2$ à

50% at et de préférence 5 à 30% at de l'ensemble support + phase active et K et/ou terre rare = 1 à 50% et de préférence 5 à 30% de l'ensemble support + phase active.

10. Composition suivant l'une des revendications 1 à 9, caractérisée 5 en ce que le support contient au moins un des composés suivants :

- l'alumine et/ou des zéolites et/ou des oxydes de cérium et/ou de zirconium.

11. Composition suivant l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le support est sous la forme d'une combinaison ou d'une solution solide d'au moins deux des composés choisis parmi d'alumine, les zéolites et les oxydes de cérium et de zirconium.

12. Composition suivant l'une des revendications 10 et 11, caractérisée en ce que le support comprend un mélange ou une solution solide de CeO_2 - ZrO_2 avec $\text{Ce/Zr} \geq 1$.

15. 13. Composition suivant l'une des revendications 10 et 11, caractérisée en ce que le support comprend un mélange ou une solution solide de $\text{Ce}_x\text{Zr}_y\text{M}_z\text{O}_2$ avec $1 \leq x/y \leq 19$ et $0 \leq Z \leq 0,3$ et M = Sc, Y ou terre rare.

14. Composition suivant l'une des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que la fonction réduction et/ou de catalyseur trois voies comprend sur un 20 même catalyseur :

- un ou plusieurs métaux précieux Pt, Pd, Rh,

- des supports, oxydes réfractaires de préférence Al_2O_3 , dopé ou non par des éléments alcalino-terreux, de préférence Ba, Sr ou des oxydes de terres rares, et/ou des oxydes de type CeO_2 , ZrO_2 ou Ce-Zr préformés pouvant être 25 dopés préférentiellement par des oxydes de terres rares et/ou d'Yttrium et/ou des oxydes stockeurs d'oxygène préférentiellement ZrO_2 , CeO_2 ou des oxydes de Ce-Zr préformés pouvant être dopés préférentiellement par des oxydes de terres rares et/ou d'Yttrium, et/ou des éléments fixateurs de H_2S parmi les éléments ou oxydes de Ni, Mn, Cu.

30. 15. Composition suivant l'une des revendications 1 à 14, caractérisée en ce que la fonction de réduction et/ou de catalyseur trois voies TWC est déposée sous la forme d'une monocouche ou sous un form multicouche sur un substrat, tandis qu le produit piège à NO_x est déposé sous la form d'une mo-

nocouche ou sous forme multicouche sur ce même substrat ou bien combiné à la fonction réduction et/ou catalyseur trois voies puis déposé sur ledit substrat.

16. Composition suivant l'une des revendications 1 à 15, caractérisée en ce que la fonction de réduction et/ou de catalyseur trois voies et le produit 5 piège à NO_x forment une combinaison de type sandwich par dépôt sur des supports séparés et assemblage desdits supports par superposition.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/01207

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D53/94

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 738 756 A (RHONE POULENC CHIMIE) 21 March 1997 (1997-03-21) page 3, line 1,16; claims 1-7,12-14 -----	1-4, 7-11, 14-16
X	EP 0 613 714 A (TOYOTA MOTOR CO LTD ;CATALER IND CO (JP); TOYODA CHUO KENKYUSHO KK) 7 September 1994 (1994-09-07) page 4, line 17 - line 30; claims 2,5 -----	1,2,4,5, 15
A	EP 0 764 460 A (FORD WERKE AG ;FORD FRANCE (FR); FORD MOTOR CO (GB)) 26 March 1997 (1997-03-26) claim 1 -----	1,5

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 July 2000

Date of mailing of the international search report

08/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Faria, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01207

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR 2738756	A 21-03-1997	AU 7088196	A 09-04-1997	A
		BR 9610631	A 16-03-1999	
		CA 2230714	A 27-03-1997	
		CN 1200053	A 25-11-1998	
		EP 0861116	A 02-09-1998	
		WO 9710892	A 27-03-1997	
		JP 11500354	T 12-01-1999	
EP 0613714	A 07-09-1994	JP 7051544	A 28-02-1995	
		JP 6262040	A 20-09-1994	
		US 5911960	A 15-06-1999	
EP 0764460	A 26-03-1997	US 5837212	A 17-11-1998	
		JP 9112252	A 28-04-1997	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Deutsche Internationale No
PCT/FR 00/01207

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B01D53/94

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porte la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 738 756 A (RHONE POULENC CHIMIE) 21 mars 1997 (1997-03-21) page 3, ligne 1,16; revendications 1-7,12-14 ---	1-4, 7-11, 14-16
X	EP 0 613 714 A (TOYOTA MOTOR CO LTD ;CATALER IND CO (JP); TOYODA CHUO KENKYUSHO KK) 7 septembre 1994 (1994-09-07) page 4, ligne 17 - ligne 30; revendications 2,5 ---	1,2,4,5, 15
A	EP 0 764 460 A (FORD WERKE AG ;FORD FRANCE (FR); FORD MOTOR CO (GB)) 26 mars 1997 (1997-03-26) revendication 1 -----	1,5

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "I" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

31 juillet 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/08/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autonome

Faria, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D. Inde Internationale No

PCT/FR 00/01207

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
FR 2738756	A 21-03-1997	AU BR CA CN EP WO JP	7088196 A 9610631 A 2230714 A 1200053 A 0861116 A 9710892 A 11500354 T		09-04-1997 16-03-1999 27-03-1997 25-11-1998 02-09-1998 27-03-1997 12-01-1999
EP 0613714	A 07-09-1994	JP JP US	7051544 A 6262040 A 5911960 A		28-02-1995 20-09-1994 15-06-1999
EP 0764460	A 26-03-1997	US JP	5837212 A 9112252 A		17-11-1998 28-04-1997